

杂质对金属-半导体界面电子态的影响

杨宗献 张涛 王勉

(河南师范大学物理系, 新乡)

1988年4月11日收到

本文用一维紧束缚模型(1DTB)和格林函数(GF)方法研究了杂质对金属-半导体界面电子态的影响。该模型包括一个一维半无限金属(含有单个杂质,用Koster-Slater模型描述)和一个一维半无限的半导体(用Bose和Foo的 s, p 轨道交替排列的模型描述)。并以Ni-ZnO系统为例,对不同的杂质及其处于不同的位置时分别计算了界面处半导体一边的电子态密度和界面态能级,以此来观察杂质对界面电子态的影响。

关键词: 格林函数, 紧束缚模型, 电子态密度

一、引言

多年来,人们对界面问题一直很感兴趣。对界面问题的研究可以帮助人们了解金属与半导体之间的连接、两种金属的粘结、以及摩擦、催化等问题。为简单起见,人们在研究这类问题时往往采用比较理想的模型,即假设在界面和界面附近不存在杂质或缺陷。实际上,在界面或界面附近往往含有这样或那样的杂质,而杂质的出现将对界面的电子结构及性质有不可忽视的影响,因此研究含杂质的界面系统是必要的。Yaniv^[1]于1980年用三维紧束缚(3DTB)模型研究了空位缺陷对两简立方金属界面电子态的影响,结果表明,只有离空位很近的格点上的电子态密度才受到很大的影响。他还研究了空位与空位的相互作用。随着半导体技术的迅速发展和半导体器件的广泛应用,人们对金属-半导体界面的研究越来越重视。1978年,Lowy和Madhukar^[2]等人用3DTB模型研究了具有简立方结构的金属与具有CsCl结构的半导体的界面电子结构。他们把两个部分沿(100)面连在一起形成界面,并且假设在界面上不含有任何杂质和缺陷,得出当形成界面时半导体的价带顶的电子态密度有很大变化,而且发现禁带中出现了不为零的电子态。Parent和Davison^[3,4]等人用1DTB模型研究了半导体与熔盐、有序与无序体系的界面电子态。他们用平均GF方法(相干势方法——CPA)处理无序系统,考虑了平均效应,所以不同于我们将要考虑的局域掺杂系统。

本文用1DTB模型和GF方法研究金属-半导体的界面电子态。其中金属中含有单个杂质(用Koster-Slater^[5]模型描述)。以Ni-ZnO界面为例,计算界面处半导体一边的电子态密度和界面态能级随杂质位置及有效能级 $\Delta\epsilon$ (杂质原子与被替代的Ni原子轨道能级之差)的变化关系。本文第二部分给出模型和主要公式。第三部分是计算结果,并对之进行了分析和讨论。

二、模型和公式

本文采用的模型如图 1 所示, 它包括一个半无限的金属(其中含一个杂质原子, 处于格点 i , 其有效能级为 $\Delta\epsilon$) 和一个半无限的半导体(用 Bose 和 Foo^[6] 的模型)。设金属原子填充 $[0, +\infty)$ 的格点, 半导体填充 $(-\infty, -1]$ 的格点。

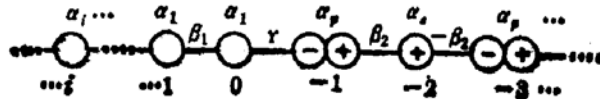


图 1 金属与半导体界面。其中 $(-\infty, -1]$ 部分为半导体, $[0, \infty)$ 部分为金属, 格点 i 为杂质原子。 γ 为金属与半导体之间的键能。 α_s 和 α_p 为半导体原子轨道能级, $\pm\beta_s$ 是其原子间的键能。
 α_1 、 β_1 及 α_i 分别为金属原子轨道能、原子间的键能及杂质原子轨道能

由 Kalkstein 和 Soven(KS)^[7] 方法得到在格点 (Wannier) 表象中, 界面处的格林函数与半无限金属的格林函数 G_1 、半无限半导体的格林函数 G_2 的关系为

$$G(0,0) = \frac{G_1^i(0,0)}{1 - \gamma^2 G_1^i(0,0) G_2(-1,-1)} \quad (1)$$

$$G(-1,-1) = \frac{G_2(-1,-1)}{1 - \gamma^2 G_1^i(0,0) G_2(-1,-1)} \quad (2)$$

这里的 $G(0,0)$ 、 $G(-1,-1)$ 分别为图 1 中 0、-1 格点上的 GF 对角元。 $G_1(0,0)$ 、 $G_2(-1,-1)$ 分别为半无限金属及半无限半导体的表面格点上的 GF 对角元。上标“ i ”代表杂质原子处于第 i 格点上。

$G_1^i(0,0)$ 的具体形式为^[8]

$$G_1^i(0,0) = \frac{z(1 - 2xz - z^2 + 2xz^{2i+1})}{\beta_1(1 - 2xz - z^2 + 2xz^{2i+1})} \quad (3)$$

其中

$$z = \Delta\epsilon/2\beta_1$$

是杂质的约化能级, 而

$$z = \begin{cases} X - \text{sign}(X)(X^2 - 1)^{1/2}, & |X| > 1 \\ X - i(1 - X^2)^{1/2}, & |X| < 1 \end{cases}$$

这里

$$X = (E - \alpha_i)/2\beta_1.$$

同样, 由无限的 1DTB 半导体模型 (GF 为 g_2) 出发, 用 KS^[7] 方法可得出半导体表面格点上的 GF 对角元为

$$G_2(-1,-1) = \frac{g_2(-1,-1)}{1 - \beta_2 g_2(-1,0)} \quad (4)$$

其中 $g_2(-1,-1)$ 和 $g_2(-1,0)$ 的具体形式为^[6]

$$g_2(-1,-1) = \frac{E - \alpha_s}{E - \alpha_p} g_2(0,0)$$

$$g_2(0, -1) = \frac{\beta_2}{E - \alpha_p} [1 - u] g_2(0, 0) - g_2(-1, 0)$$

$$g_2(0, 0) = \frac{E - \alpha_p}{\beta_2 b}$$

其中

$$b = \begin{cases} -\text{sign}(\alpha) \sqrt{\alpha^2 - 4}, & |\alpha| > 2 \\ i \text{sign}(E) \sqrt{4 - \alpha^2}, & |\alpha| < 2 \end{cases}$$

$$u = \frac{1}{2}(\alpha + b)$$

$$\alpha = 2 - \frac{(E - \alpha_p)(E - \alpha_v)}{\beta_1^2}$$

把(4)代入(2)得

$$G(-1, -1) = \frac{g_2(-1, -1)}{1 - \beta_2 g_2(-1, 0) - \gamma^2 G_1'(0, 0) g_2(-1, -1)} \quad (2')$$

所以,定域在界面处半导体一边的电子态密度为

$$\rho_{-1}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(-1, -1) \quad (5)$$

界面态由

$$1 - \beta_2 g_2(-1, 0) - \gamma^2 G_1'(0, 0) g_2(-1, -1) = 0 \quad (6)$$

决定,当 $\gamma = 0\text{eV}$ 时,(6)式成为

$$1 - \beta_2 g_2(-1, 0) = 0$$

它决定半导体的表面态能级。

三、结果与讨论

我们以 Ni-ZnO 系统为例作了数值计算。在计算中取半导体 ZnO 的禁带中央为能量零点。金属 Ni、半导体 ZnO 和 Ni-ZnO 系统的能带图分别参考文献[9]、[10]与[11]。图 2 绘出了 Ni-ZnO 系统的能带。由文献[9]知, Ni 的能带宽度为 3.8eV, 费米能级位于上能带边以下 0.14eV 处, 相对于真空能级为 -4.5eV。由文献[10]知 ZnO 的费米能级位于禁带中紧靠导带下沿的地方, 相对于真空能级为 -4.7eV。因此二者的费米能级十分相近, 接触后的能带结构变化不大, 因此我们根据文献[10]取 Ni 的能带中央与 ZnO 的禁带中央重合, 并按通常方法取 Ni 的原子轨道能级 α_1 为其能带中点, 即 $\alpha_1 = 0\text{eV}$ 。图 2 和文献[10]给出了各参数的数值分别为 $\alpha_v = 1.7\text{eV}$, $\alpha_p = -1.7\text{eV}$, $\alpha_1 = 0\text{eV}$; $\beta_1 = 0.95\text{eV}$, $\beta_2 = 3.755\text{eV}$, $\gamma = \frac{1}{2}(\beta_1 + \beta_2) = 2.35\text{eV}$ 。

计算结果如图 3、4 所示。我们作出了界面处半导体一边的电子定域态密度随能量 E 的变化曲线。表 1 是不同的 $\Delta\epsilon$ (杂质有效能级) 及杂质处于不同位置时相应的界面态能级位置。

表 1 界面态能级与杂质的关系, 其中 I、II 代表两个孤立能级, 脚标“0”、“1”分别代表杂质替代金属的 0、1 格点

$r(\text{eV})$	$\Delta s(\text{eV})$	I_0	II_0	I_1	II_1
0	---	-8.145	8.145	-8.145	8.145
2.35	0	-8.369	8.290	-8.369	8.290
	-1	-8.402	8.273	-8.370	8.289
	+1	-8.345	8.311	-8.369	8.290

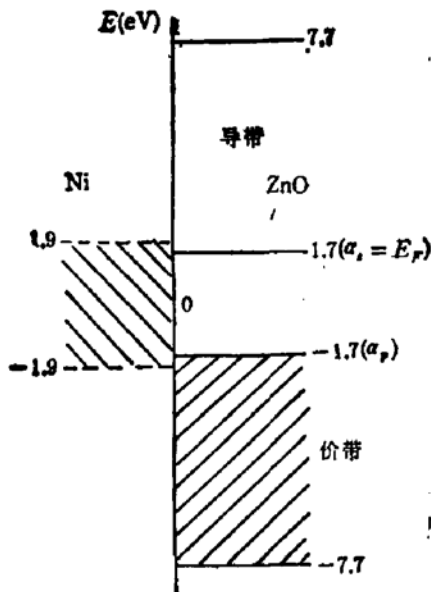


图 2 Ni-ZnO 系统的能带, 能量零点选在 ZnO 禁带中央

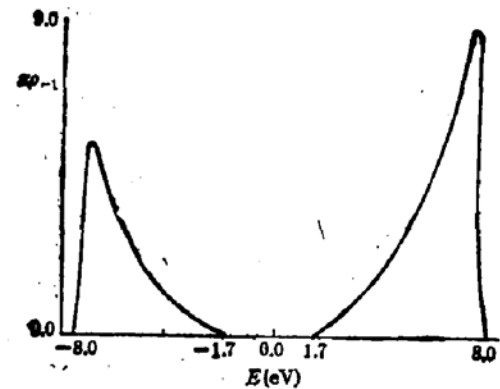
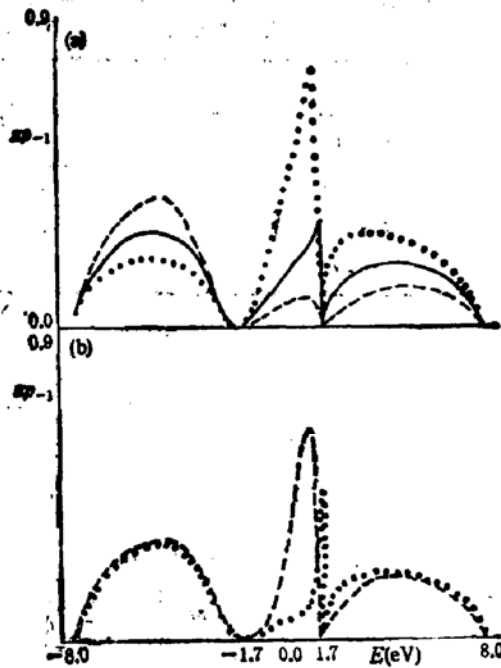


图 3 $r = 0\text{eV}$ 时的 IDOS 曲线

图 3 是 $r = 0\text{eV}$ 情况下的界面电子态密度 (IDOS) 曲线, 它对应的是半导体的表面电子态密度。可以看到此时态密度曲线有两个峰, 分别对应于半导体的价带和导带中的电子态。二峰之间有一个宽度约为 3.4eV 的区域, 此区域内电子态密度为零, 对应于半导体的禁带。由表 1 可知, 此时在价带下面和导带上面分别有一个孤立能级, 是半导体的两个表面态能级。图 4 给出了形成界面后金属中不含杂质和含有杂质及杂质处于不同位置时, 界面处半导体一边的 IDOS 曲线。可以看出, 当形成界面时, 半导体价带和导带中的电子态密度曲线变得比较平坦, 同时在禁带中出现不为零的电子态密度, 这与文献 [2] 的结论相似, 即形成界面时半导体能带和禁带中的电子态密度都有变化, 禁带中态密度不为零, 说明由于金属的作用使得半导体的导电性增强了。由表 1 知, 由于形成界面, 半导体的两个孤立能级(界面态)分别向远离能带的方向移动。由图 4(a)(b) 可知, 引入杂质以后, 随杂质能级及杂质位置不同, 将对界面电子态有不同的影响。总起来说, 当 $\Delta s = -1\text{eV}$ 时, 价带电子态密度相对于无杂质时减小, 而导带的电子态密度及禁带中的电子态密度均相对于无杂质时增大。价带和导带外边的孤立能级(界面态)均向能量低的方向移动。当 $\Delta s = +1\text{eV}$ 时则恰好与上面的结果相反。由图 4(b) 知, 当杂质替代金属的 1 格点时(离开界面较远), 杂质的影响将减弱, 价带和导带中的电子态密度接近于无杂质的情况。这个结论与文献 [1] 的结论相似。但此时杂质对禁带中的电子态密度仍有较大的影

图4 $\gamma = 2.35\text{eV}$ 时的 IDOS 曲线(a) 杂质位置 $i = 0$ (b) 杂质位置 $i = 1$ (——) $\Delta s = 0\text{eV}$ (---) $\Delta s = +1\text{eV}$ (.....) $\Delta s = -1\text{eV}$

响。

计算表明,当 $\Delta s = \pm 3\text{eV}$ 时,杂质的影响更加明显,尤其在禁带中、价带顶和导带底。

由以上讨论可知,在金属与半导体形成界面时,只有当金属中的杂质处在表面格点(即在界面)时,才对界面处半导体一边的电子态密度有较大的影响,这种影响将随杂质有效能级 Δs 的不同而不同。当 $\Delta s < 0\text{eV}$ 时(在周期表中位于 Ni 原子右侧),价带(禁带和导带)中的电子态密度相对于无杂质时减小(增大),界面态能级向能量低的方向移动。当 $\Delta s > 0\text{eV}$ 时(在元素周期表中位于 Ni 原子左侧),则有与 $\Delta s < 0\text{eV}$ 时相反的结果。随着 $|\Delta s|$ 的增大,上述效应更加明显。

参 考 文 献

- [1] A. Yaniv, *Phys. Rev.*, **B22**, 4776(1980).
- [2] D. N. Lowy and A. Madhukar, *Phys. Rev.*, **B17**, 3832(1978).
- [3] L. G. Parent and S. G. Davison, *J. Electroanal. Chem.*, **163**, 23(1984).
- [4] L. G. Parent, H. Ueba, and S. G. Davison, *Phys. Rev.*, **B26**, 753(1982).
- [5] G. F. Koster and J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **96**, 1208(1954).
- [6] S. M. Bose and E. N. Foo, *Phys. Rev.*, **B10**, 3534(1974).
- [7] D. Kalkstein and P. Soven, *Surf. Sci.*, **26**, 85(1971).
- [8] K. W. Sulston, S. G. Davison and W. K. Liu, *Surf. Sci.*, **148**, 311(1984).
- [9] D. M. News, *Phys. Rev.*, **178**, 1123(1969).
- [10] R. Dorn, H. Lüth and M. Büchel, *Phys. Rev.*, **B16**, 4675(1977).
- [11] S. G. Davison, S. M. Bose and K. W. Sulston, Proceedings of the 11th International Seminar on Surface Physica, Piechowice, Poland, May 11-17, 1987, *Surf. Sci.*, **200**, 265(1988).

Impurity Effect on Density of States of Metal-Semiconductor Interface

Yang Zongxian, Zhang Tao and Wang Mian

(*Department of Physics, Henan Normal University, Xinxiang*)

Abstract

The impurity effect on the electronic density of states of the metal-semiconductor interface is studied using the one-dimensional tight-binding approximation and the Green's function method. The model contains two parts: a semi-infinite metal (containing a single impurity at site i described by the Koster-Slater model) and a semi-infinite semiconductor described by a chain of alternating s - and p - orbitals. Different impurity locations and different impurity effective energy levels are considered. The interface local density of states at the semiconductor side is calculated.

KEY WORDS: Green's function, Tight-binding model, Electronic density of states